

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Disseccato su acido solforico, fu analizzato:

gr. 0,1793; gr. 0,2552 CO₂; 0,0995 H₂O; 0,0620 Ag

	Trovato %	Calcolato per C ₁₀ H ₁₀ O ₄ Ag
C	38,81	38,57
H	6,16	6,15
Ag	34,57	34,69

DECOMPOSIZIONE PER MEZZO DEL CALORE DEL SALE C₁₀H₁₀O₄Na.

Metileptanone. — Questa decomposizione avviene come nel caso del sale C₁₀H₁₀O₄Na. Da gr. 0,5 del primo si hanno gr. 0,27 di un olio, il quale si riconosce per metileptanone o isoamilacetone, perchè fornisce un semicarbazone che cristallizza dall'alcool bollente in tavolette incolori e fonde a 158° circa (1).

Ringrazio il laureando in chimica sig. E. Gori per il valido aiuto datomi in questa ricerca.

Chimica-fisica. — *Sul calore di formazione di composti organici di addizione.* IV. *Picrati* (2). Nota di B. L. VANZETTI e V. GAZZABIN, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una serie di esperienze, i cui risultati furono precedentemente comunicati, abbiamo determinato il calore di combinazione dell'acido picrico con sostanze di natura chimicamente neutra, come la naftalina, l'eugenolo, l'isosafrolo (3). Trovammo che i valori della tonalità termica di queste combinazioni sono piuttosto bassi, in ragione della poca stabilità loro, specialmente nel caso della naftalina, che non à altre valenze disponibili, oltre a quelle che si considerano come non saturate, o parzialmente saturate, del nucleo benzinico. Per il picrato di *naftalina* si trova, infatti, un calore di combinazione, tra i componenti solidi, di circa 1 grande caloria per grammo-molecola. La tonalità termica si rivela un po' maggiore quando la molecola del composto, che funziona da base verso l'acido picrico, contiene delle catene laterali e dei doppi legami di natura etilenica. Così per l'*eugenolo* e per l'*isosafrolo* trovammo un calore di combinazione di 5,9 e 4,4 circa grandi calorie per grammo-molecola.

Abbiamo messo inoltre in rilievo il fatto che nel caso dell'eugenolo si giunge ad un risultato inatteso: mentre si otteneva con una certa facilità

(1) Auden, Perkin e Rose, Journ. ch. soc. of London, 75, pag. 909 (1899).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.

(3) Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., pag. 103 (1913).

il suo picrato, non ci è stato possibile di isolare il picrato del suo isomero, l'isoeugenolo; e ciò contro la nota regola che nei composti a catena propenilica il doppio legame è meno stabile che non in quelli a catena allilica. È nostra intenzione di appurare anche questo fatto e di ricercarne le cause, che in parte possono attribuirsi alla tendenza a polimerizzarsi dell'isoeugenolo, ma che forse devono imputarsi anche alla presenza dell'ossidrile. Ma su questa apparente anomalia, che ci sembra interessante, avremo occasione di ritornare.

Nel caso dell'*α-metilindolo*, in cui si accumulano le due funzioni amminica ed etilenica, abbiamo ottenuto un valore piuttosto basso (circa 2 grandi calorie per grammomolecola).

Ora possiamo riportare qualche altro dato quantitativo sui picrati di alcune basi del gruppo piridico. Con questa esperienza abbiamo voluto mettere in rilievo le differenze che esistono tra le combinazioni dell'acido picrico e le ammine terziarie (tipo piridina, chinolina), e quelle dell'acido picrico ed i corrispondenti composti idrogenati, basi secondarie, in cui l'aggruppamento contenente l'azoto è perduto completamente il carattere aromatico (piperidina, tetraidrochinolina). Lo studio sarà esteso poi alla isochinolina, alle basi del gruppo pirrolico (indoli) e ad alcune basi naturali (nicotina, coniina, ecc.), che con le basi studiate si trovano in più diretta relazione. Il lavoro è stato interrotto per la difficoltà di procurarsi, in questo momento, sufficienti quantità di tali prodotti.

Le sostanze adoperate furono sottoposte a purificazione rigorosa e controllate con l'analisi elementare, quando ciò parve necessario, come nel caso dei picrati.

Come si vedrà dai risultati, riportati sotto, i massimi valori si sono ottenuti con la *piperidina*, in confronto con la *piridina*; e ciò era perfettamente prevedibile, in base alle cognizioni che si hanno sulla natura di queste due basi. Il confronto tra *piridina* e *chinolina* condusse invece a valori pressochè eguali; un po' minori per la seconda, che può considerarsi come una base un po' più debole. Per la *tetraidrochinolina* si ottennero, contro ogni aspettativa, dei valori molti bassi, che non abbiamo potuto però controllare per deficienza di materiale. Ritorneremo su questo prodotto, del quale ci proponiamo di determinare anche la costante di dissociazione elettrolitica, che non ci è stato possibile di trovare nella letteratura a tutt'oggi.

Data la poca solubilità di questi picrati (che non avrebbe permesso di ottenere effetti termici a bastanza elevati), anzichè determinare il calore di combinazione della differenza dei calori di soluzione del picrato e dei suoi componenti, questa volta abbiamo preferito seguire, quasi sempre, la determinazione del calore di combinazione versando contemporaneamente i due componenti nella soluzione satura del picrato, presente la fase solida. Se l'acido picrico è finamente triturato, la reazione è quasi istantanea, ciò che

facilita di molto il calcolo. Adottammo il metodo delle bolle sottili di vetro, immerse, che ci diede sempre ottimi risultati, facilmente controllabili. L'apparecchio calorimetrico usato era del tipo Thomsen con calorimetro di argento dorato di circa 500 cc. e con agitatore ad elica.

Acido picrico e piridina (punto di fusione del picrato: 164°):

- 1) Ac. picrico gr. 3,464, piridina gr. 1,195, in gr. 469 di soluz. acquosa; equivalente del sistema = 476,3. Innalz. di temper. dovuto alla reazione = 0,435°.

Calore della reazione = 207,2 cal.;

calore molecolare di combinazione = 13,70 Cal.

- 2) Ac. picrico gr. 4,415, piridina gr. 1,523, in gr. 395,6 di alcool a 95 %; equivalente del sistema = 250,34. Innalz. di temp. osserv. = 0,921°.

Calore della reazione = 230,47 cal.;

calore molecolare di soluzione e combinazione = 11,92 Cal.

Picrato di piridina gr. 5,938 in gr. 395,6 di alcool a 95 %;

equivalente del sistema = 249,6. Abbass. di temp. osserv. = 0,160°;

Calore della reazione = - 39,9 cal.;

calore molecolare di soluzione del picrato = - 2,06 Cal.

da dui si calcola:

calore molecolare di combinazione = 13,98 Cal.

- 3) Calorimetro a mescolanza:

ac. picrico gr. 0,806 in gr. 350,9 di acqua;

piridina gr. 0,264 in gr. 143 di acqua;

$t_a = 1,788^\circ$, $t_b = 1,372^\circ$, $t_f = 1,524^\circ$ (1);

$A = 143,1$, $B + b = 358,96$. Effetto termico della mescol. = 16,76 cal.

Effetto termico riferito alla gram molecola = 4,67 Cal.

- 4) Ac. picrico gr. 0,827 in gr. 300,2 di acqua;

piridina gr. 0,274 in gr. 188,0 di acqua;

$t_a = 3,292^\circ$, $t_b = 3,616^\circ$, $t_f = 3,768^\circ$;

$A = 188,1$, $B + b = 308,3$. Effetto termico della mescol. = 14,09 cal.

Effetto termico riferito alla gram molecola = 14,09 cal.

- 5) Ac. picrico gr. 1,649 in alcool a 95 % gr. 250,2;

piridina gr. 0,540 in alcool a 95 % gr. 174,6;

$t_a = 2,720^\circ$, $t_b = 2,100^\circ$, $t_f = 2,417^\circ$;

$A = 105,5$, $B + b = 159,36$. Effetto termico della mescol. = 18,55 cal.

Effetto termico riferito alla gram molecola = 2,699 Cal.

(1) Nella equazione

$$Q = A(t_f - t_a) + (B + b)(t_f - t_b),$$

t_a è la temper. della soluzione piridica, t_b quella della soluzione picrica, t_f la temper. finale della soluzione di picrato; A è l'equivalente in acqua della prima soluzione; $B + b$ quello della seconda soluzione, del calorimetro ed accessori.

Il calore molecolare di combinazione della piridina con l'acido picrico risulta, in media, di 13,84 grandi calorie.

Alla concentrazione di 0,22 circa per cento in acqua il picrato di piridina può considerarsi dissociato per circa due terzi (temperatura ordinaria).

Alla concentrazione di 0,5 circa per cento nell'alcool parrebbe dissociato per circa quattro quinti.

Acido picrico e piperidina (punto fusione del picrato: 151-152°):

- 1) Ac. picrico gr. 4,055, piperidina gr. 1,505, in gr. 456,8 di soluz. acquosa; equiv. del sist. = 470,6. Innalz. di temper. dovuto alla reaz. = 0,765°; calore della reazione = 360 cal.;
calore molecolare di combinazione = 20,33 cal.
- 2) Ac. picrico gr. 3,651, piperidina gr. 1,355, in gr. 456,4 di soluz. acquosa; equiv. del sist. = 471,2. Innalz. di temper. dovuto alla reaz. = 0,705°; calore della reazione = 332,2 cal.;
calore molecolare di combinazione = 20,83 Cal.
- 3) Calorimetro a mescolanza:
Ac. picrico gr. 2,255 in gr. 352,58 di acqua;
piperidina gr. 0,837 in gr. 120,88 di acqua;
 $t_a = 2,527^\circ$, $t_b = 2,145^\circ$, $t_f = 1,678^\circ$;
A = 121,3, B + b = 361,36. Effetto termico della mescol. = 122,42 cal.
Effetto termico riferito alla gram molecola = 12,44 Cal.
- 4) Ac. picrico gr. 1,84 in gr. 356,0 di acqua;
piperidina gr. 0,683 in gr. 122,2 di acqua;
 $t_a = 3,099^\circ$, $t_b = 2,707^\circ$, $t_f = 2,305^\circ$;
A = 122,6, B + b = 364,6. Effetto termico della mescol. = 98,5 cal.
Effetto termico riferito alla gram molecola = 12,24 Cal.
- 5) Ac. picrico gr. 5,178 in gr. 263,45 di alcool a 95 %;
piperidina gr. 1,922 in gr. 165,7 di alcool a 95 %;
 $t_a = 3,187^\circ$, $t_b = 4,326^\circ$, $t_f = 3,488^\circ$;
A = 10,88, B + b = 263,45. Effetto term. della mescol. = 256,6 cal.
Effetto termico riferito alla gram molecola = 11,35 Cal.
- 6) Ac. picrico gr. 1,339 in gr. 254,2 di alcool a 95 %;
piperidina gr. 0,497 in gr. 119,9 di alcool a 95 %;
 $t_a = 1,920^\circ$, $t_b = 3,251^\circ$, $t_f = 3,445^\circ$;
A = 72,49, B + b = 161,63. Effetto term. della mescol. = 65,1 cal.
Effetto termico riferito alla gram molecola = 11,13 Cal.
- 7) Ac. picrico gr. 10,876 in gr. 260,43 di alcool a 95 %;
piperidina gr. 4,035 in gr. 119,54 di alcool a 95 %;
 $t_a = 1,879^\circ$, $t_b = 5,565^\circ$, $t_f = 3,195^\circ$;
A = 74,1, B + b = 170,1. Effetto termico della mescol. = 676,3 cal.
Effetto termico riferito alla gram molecola = 14,26 Cal.

Il calore molecolare di combinazione della piperidina con l'acido picrico risulta, in media, di 20,56 grandi calorie.

Alla concentrazione di 0,5 ÷ 0,6 circa per cento, in acqua, poco meno che la metà del picrato appare scissa nei suoi componenti.

Alla concentrazione di 0,5 ÷ 2 circa per cento in alcool al 95 %, parrebbe combinato per circa $\frac{11}{20}$, e alla concentrazione di circa 4 % [esper. 7) soluz. sovrasatura] sarebbero combinati circa $\frac{14}{30}$ del picrato. a parte, naturalmente, le complicazioni che si possono avere nelle formazioni del sistema « solvente-acido-base ».

Acido picrico e chinolina (punto di fusione del picrato: 204°):

- 1) Ac. picrico gr. 3,018, chinolina gr. 1,700, in gr. 373,4 di soluz. alcool.; equiv. del sist. = 242,2. Innalz. di temp. dovuto alla reaz. = 0,735°; calore della reazione = 178 cal.;
calore molecolare di combinazione = 13,50 Cal.
- 2) Ac. picrico gr. 3,110, chinolina gr. 1,752, in gr. 452,6 di soluz. acquosa; equiv. del sist. = 467,2. Innalz. di temper. dovuto alla reaz. = 0,371°; calore della reazione = 173,3 cal.;
calore molecolare di combinazione = 12,77. Cal.

Il calore molecolare di combinazione della chinolina con l'acido picrico è, in media, di 13,2 grandi calorie circa: molto prossimo quindi a quello della piridina.

Acido picrico e tetraidrochinolina (p. di fus. del picrato: 141,5°):

- 1) Ac. picrico gr. 2,906, tetraidrochinolina gr. 1,687, in gr. 458,3 di soluzione acquosa;
equiv. del sist. = 472,8. Innalz. di temper. dovuto alla reaz. = 0,257°; calore della reazione = 121,5 cal.;
calore molecolare di combinazione = 9,58 Cal.
- 2) Ac. picrico gr. 2,530, tetraidrochinolina gr. 1,460, in gr. 472,5 di soluzione acquosa;
equiv. del sist. = 484,7. Innalz. di temper. dovuto alla reaz. = 0,239°; calore della reazione = 115,8 cal.;
calore molecolare di combinazione = 10,48 Cal.
- 3) Ac. picrico gr. 3,453, tetraidrochinolina gr. 2,005, in gr. 375 di soluzione alcoolica;
equiv. del sist. = 243,6. Innalz. di temper. dovuto alla reaz. = 0,601°; calore della reazione = 146,4 cal.;
calore molecolare di combinazione = 9,71 Cal.

In media, il calore molecolare di combinazione dell'acido picrico con la tetraidrochinolina sarebbe di circa 9,9 grandi calorie.

Come si vede dai dati sovraesposti, i calori di combinazione dell'acido picrico con le basi in questione hanno dunque un valore abbastanza elevato, come è giustificato dalla natura stessa delle basi.

Nella seguente tabella riassumiamo i risultati principali, ponendoli a confronto con i valori delle costanti di dissociazione elettrolitica, che sono state determinate (1):

	COSTANTE DI DISSOCIAZIONE ELETTROLITICA				Cal. di comb. del picrato
	Dil.	K	t°	Autori	
Piridina	50 ÷ 600	$2,3 \times 10^{-9}$	25°	Lundén	13,84 C.
Piperidina	8 ÷ 256	$1,6 \times 10^{-3}$	"	Bredig	20,56 "
Chinolina	60 ÷ 256	1×10^{-9}	"	"	13,20 "
Tetraidrochinolina	—	—	—	—	9,58 "
Ac. picrico	33 ÷ 500	$1,6 \times 10^{-1}$	18°	Rothmund	—

I calori di combinazione da noi determinati si riferiscono però ai due corpi (acido e base), che reagiscono allo stato puro (rispettivamente solido-cristallino e liquido) per formare il picrato cristallino. Il solvente non è che un intermediario, per facilitare la reazione.

In soluzione diluita i picrati di queste basi sono, come abbiamo veduto per la piridina, parzialmente dissociati nei due componenti acido e base (più profondamente quello della base più debole); e tale dissociazione si mantiene anche quando la soluzione è satura, o soprassatura rispetto al sale. Naturalmente, la determinazione del solo calore di combinazione in soluzione non è sufficiente a dimostrare in qual forma il sale si trovi dissociato, perchè, data la energia dell'acido in questione, si avrà anche una parziale dissociazione elettrolitica.

(1) Landolt-Börnstein-Roth, *Tabelle*. 1912.